표면효과를 이용한 바나나 액정의 배향 제어기술

Surface-Induced Orientation Control of Banana-Shaped Liquid Crystals

김한임[1] · 이선희[1] · 이상복[1,2] · 윤동기[1] | Hanim Kim[1] · Sunhee Lee[1] · Sang Bok Lee[1,2] · Dong Ki Yoon[1]

[1]Graduate School of Nanoscience and Technology, KAIST, 291 Daehak-ro, Yuseong -gu, Daejeon 305-701, Korea
[2]Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA
E-mail: nandk@kaist.ac.kr

1. 서론

최근, 신개념 기능성 유기 소재 개발이라는 관점에서, 자기조립(self-assembly) 현상을 나노 기술/소자 개발에 응용하는 많은 연구들이 활발히 진행되고 있다. 여기서 자기조립은 일정한 기본 구성요소(분자, 파티클, 고분자 등)가 본연의 물리-화학적 특성에 의해 자발적으로 안정화 되어 특정한 구조를 형성하는 것을 의미하며, 이를 통해 최소한의 외부효과로 다양한 나노구조체를 매우 정밀하게 대면적에서 구현할 수 있다. 특히 다양한 자기조립 유기재료 중에서 초분자 액정(supramolecular liquid crystal)의 경우, 아주 작은 외부자극에도 반응하여 옹스트롱(Å) 단위로 단분자 수준의 정밀한 형태조절이 가능하다는 점에서 이 분야에서 집중적으로 주목받고 있다. 초분자 액정 분자들은 본연의 물리-화학적 기능(functionality)의 특성으로 인해 균일한 군집형성(organization)이 가능하고, 분자수준의 조립 거동이 가역적인 물리적 상호작용에 의해 일어나므로 열역학적으로 가장 안정한 구조체를 자발적으로 형성하고 결함구조를 최소화 하려는 거동을 한다.

초분자 액정이 형성하는 나노구조체가 외부장(external field)에 아주 작은 힘으로도 민감하게 반응할 수 있다는 특성 때문에 액정 물질은 현재까지 가장 성공한 전자재료의 하나로써 디스플레이 소자 응용에 주로 이용되어왔다. 하지만 관련 산업이 고도로 발전하면서 이 분야가 완전히 성숙됨으로 해서 최근 액정 물질을 이용

Author

김한임

2005-2011 아주대학교 생명분자공학과 (공학사)
2011-현재 KAIST 나노과학기술대학원 (석박통합과정)

이선희

2005-2009 인하대학교 화학과 (이학사)
2009-현재 KAIST 나노과학기술대학원 (석박통합과정)

이상복

1986-1990 서울대학교 화학과 (이학사)
1990-1992 서울대학교 화학과 (이학석사)
1992-1997 서울대학교 화학과 (이학박사)
1997-1999 LG 세미콘 (책임연구원)
1999-2002 Univ. of Florida, Dept. of Chemistry, Postdoctoral Research Associate
2002-2008 Univ. of Maryland, Dept. of Chemistry and Biochemistry, Assistant Professor.
2008-현재 University of Maryland, Department of Chemistry and Biochemistry, Associate Professor.
2009-현재 KAIST 나노과학기술대학원 초빙교수

윤동기

1997-2001 연세대학교 화학공학과 (공학사)
2001-2003 KAIST 생명화학공학과 (공학석사)
2003-2007 KAIST 생명화학공학과 (공학박사)
2007-2009 삼성전자 반도체사업부 (책임연구원)
2009-2011 Univ. of Colorado, Dept. of Physics and LCMRC, Boulder, Postdoctoral Research Associate
2011-현재 KAIST 나노과학기술대학원 조교수

하여 새로운 분야를 개척해나가려는 노력이 개진되고 있다. 특히, 초분자 액정의 나노패터닝 응용연구는 분자 자체가 갖고 있는 가역적인 자기조립 성질과 분자가 형성하는 나노구조체의 미세화에 힘입어 액정 분야의 연구자들에게 많은 각광을 받고 있다. 이러한 액정 나노구조체들은 분자 수준에서의 구조적, 물리/화학적 이방성(anisotropy)에 기인하여 열전도, 광학복굴절, 유전률, 자기력 등 다양한 외부 자극(external stimulus)과 연결될 수 있으므로, 복합 기능성 유기재료로써 그 응용 범위가 매우 넓다.[1,2,3]

본 특집에서는 다양한 초분자 액정 중에서도 기존의 단순한 막대형의 액정 분자가 아닌, 특이한 구조적, 광학적 성질을 나타내는 바나나 액정의 자기조립 형성을 특정 방향으로 유도하여 대면적에서 효과적으로 제어하는 연구기술을 소개하고자 한다. 이를 통해, 외부 자극에 민감하게 반응하는 액정물질이 차세대 나노패터닝이라는 응용연구에 있어서 어떠한 역할을 할 것인지에 대해서 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 바나나 액정의 소개

액정은 조립 원동력, 상변화, 분자량 등의 다양한 기준으로 그 종류가 분류 되고, 특히 액정 분자의 모양에 따라 막대기형, 디스크형, 바나나 액정으로 구분될 수 있다. 본 특집에서는 그림 1과 같이 굽은 형태의 바나나 액정분자를 소개하고자 한다. 이 바나나 모양의 액정분자는 3~4 nm의 크기를 갖고 분자 자체가 휘어있는 형태를 띠기 때문에 내재적으로 극성(polarity)을 띠고 있다. 분자 자체만 보더라도 그림 1에서 벡터로도 표시된 바와 같이 기본적으로 층간 면(layer plane), 극성 면(polar plane), 기울어짐 면(tilt plane)을 갖기 때문에 바나나액정 분자 자체가 키랄성이 없더라도 이 분자들이 형성하는 나노구조체는 키랄성이 있을 수 있다는 점 때문에 이 바나나 액정물질이 처음 학계에 소개되었을 때, 선풍적인 인기를 끌었다.[4,5] 특히, 바나나 액정 물질이 극성을 띠고 키랄한 성질을 쉽게 가질 수 있기에 강유전(ferroelectric) 물질로 소개되었으며 이에 따라 비선형광학(nonlinear optics)이나 초고속 디스플레이 분야에 응용되면서 많은 연구가 진행되었다.[6,7] 하지만 분자 자체가 갖고 있는 구조적 다양성 때문에 자기조립 현상을 통해 특정한 나노구조체를 형성할 때, 그 자유도가 굉장히 높아서 기존의 단순한 모양의 액정 분자의 경우와 비교해서 대면적에서의 구조 조절이 어려운 단점이 있기 때문에 풀어야 할 숙제도 많이 남아있다.

따라서, 바나나 액정은 단순한 판상구조를 형성할 때조차도 일반적인 단순한 막대기 형태의 액정과 달리 보다 복잡한 형태의 군집형성을 하게 된다. 즉, 그림 2와 마찬가지로 바나나 액정상도 등방상(isotropic phase)과 결정상(crystal)의 중간에 위치하지만 그 판상 군집의 대표적인 형태인 네마틱(nematic)과 스멕틱(smectic) 평면 구조를 형성함에 있어서 복잡한 거동을 하면서 극성 및 키랄 특성을 보이게 된다. 특히, 분자 자체가 갖고 있는 구조의 특성으로 인해 극성을 띠는 경우가 많아 일반적인 스멕틱 구조가 아닌 극성 스멕틱 구조를 띠게 된다. 여기서, 스멕틱 A(이하 SmA)상은 분자들이 층간에 수직으로 배열되어있는 구조를 말하며 스멕틱 C(이하 SmC)상은 분자들이 기울어져 배열되어있는 판상구조를 말한다.

본 특집에서 다루는 단 하나의 물질인 NOBOW라는 바나나 액정 분자들은 그림 3과 같이 판상구조(B2)를 이루며 단계적인 조립을 이루어 결국 판상구조가 꼬여있는 나선 나노필라멘트(Helical nanofilament: B4) 구조를 이루게 된다.[8] 여기서 크게 SmC의 범주에 들어가는 B2상의 경우 판상에 위치한 바나나 액정 분자의 배열에 따라 4가지로 나눌 수가 있다. 즉, 그림 3b에서 보는 바와 같이 강유전 성질을 띠는지, 혹은 안 띠는 지에 따라 P_F(ferro)와 P_A(anti-ferro)로 구

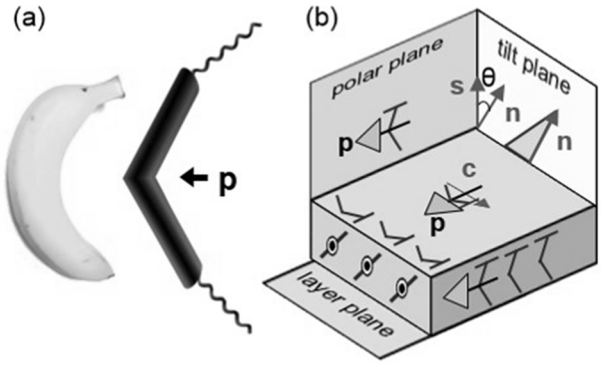

그림 1. 삼차원 공간에서의 바나나 액정분자의 구조적 정의. 분자가 이루는 층상구조의 수평방향을 기준으로, 상대적인 분자 기울어짐 지수를 c, 수직방향지수를 s, 이 s로 부터 분자의 장축 방향지수 n이 이루는 각도를 θ, 분자 극성 방향은 p로 정의한다. Reproduced with permission,[4] copyright 1997 by the American Association for the Advancement of Science.

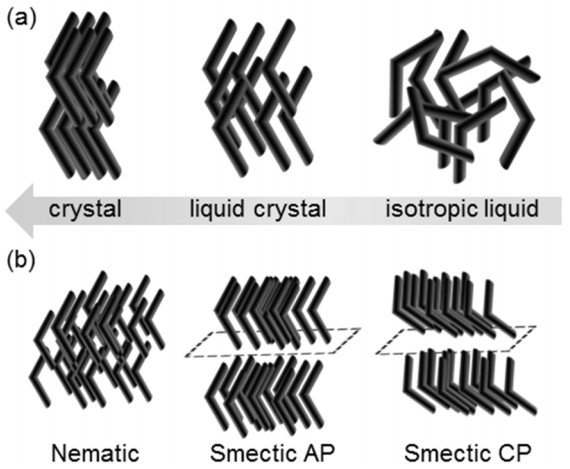

그림 2. 바나나 액정이 이루는 결정상, 액정상, 등방상과 대표적인 판상 구조들.

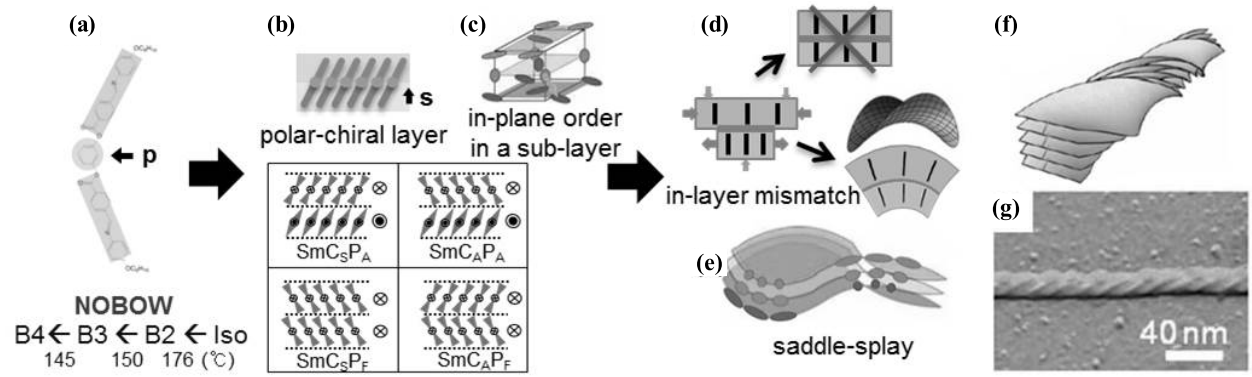

그림 3. (a) 바나나 분자의 화학구조. (b,c) 분자간 인력으로 일차적으로 형성되는 극성 판상구조(B2상)의 4가지 배열 및 내부 분자배열 모식도. (d,e) 분자의 비대칭 구조로 인해 단계적 적층과정에서 발생되는 판상구조의 뒤틀림 변형과정. 이러한 층상구조의 변형은 안장 모양으로 뒤틀리며 스스로 구조를 안정화한다. (f) 최종적인 결정성 나선 나노필라멘트 구조(B4)의 모식도 및 전자현미경 이미지(g). Reproduced with permission,[8] copyright 2009 by the American Association for the Advancement of Science.

분하고 분자가 한 방향으로 기울어져 있는 지 혹은 번갈아 기울어져있는 지에 따라 C_S(synclinic), C_A(anticlinic)로 구분하게 된다.[4,9] 이런 B2상은 온도가 낮아짐에 따라 B4상으로 상변화를 일으키게 되고 이 때, 분자 자체가 갖고 있는 내재적인 비대칭 구조로 인해 단계적인 뒤틀림 현상(saddle-splay deformation)을 유발하고 이는 일정한 패턴으로 반복되는 꼬인 밧줄형태의 3차원 나선 나노필라멘트 구조체를 형성함으로써 안정화 된다. 이런 나선 초구조체(superstructure)의 내부는 극성 방향이 일정한 바나나 액정 분자가 규칙적으로 배열되어 이루는 판상구조를 기본으로 하며, 상온에서 결정화가 된 후에는 안정한 유기 결정으로 정착된다.

이러한 독특한 구조적, 물리적 특성을 보유한 나선 나노필라멘트 구조체와 관련하여 많은 연구들이 선행 되었으나,[10-12] 유용한 물성을 유도하기 위한 이상적인 쌓임 현상은 단분자 수준의 복잡한 거동을 직접 제어해야 하는 점과 다양한 물리적 상호작용들로부터 기인한 구조적인 불안정성, 결함, 비균일성등의 문제점으로 인해, 대면적 구현이 어려우며 형성된 물질을 분석하는 것에 있어서도 큰 어려움이 있어 실질적인 응용 단계에 이르는 데에 한계가 있어 왔다.

2.2 나선 나노필라멘트의 표면에서의 거동

나선 나노필라멘트의 벌크(bulk) 조건에서의 기본적인 구조를 바탕으로 이 복잡한 나노구조체를 제어하기 위해 표면배향 효과를 이용한 구조제어에 대한 기술을 간략히 소개하고자 한다[13]. 액정 분자는 기판(substrate)과의 계면에서 특정한 상호작용을 하는데, 이때 두 가지 경쟁적 요소인 분자의 응집력과 표면 장력/접합력의 정도에 따라 표면에서의 초기 분자 배향을 조절할 수 있으며, 이는 분자들이 자기조립하여 나노구조체를 만들어갈 때 기준점이 되기 때문에 대면적에서의 분자 배향을 조절하기 위해서 매우 중요하다고 할 수 있다.

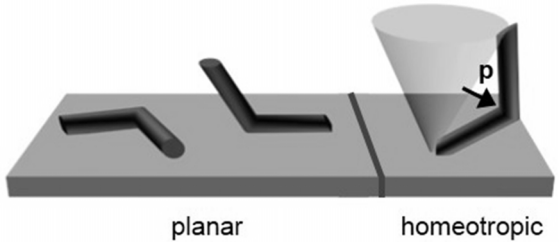

그림 4. 바나나 액정 분자가 기판 위에서 존재할 수 있는 분자배향의 예시. 최종적인 기판에서의 분자 배향은 계면에서의 표면장력과 분자간 응집력의 경쟁적 상호작용의 균형점에서 결정된다. Reproduced with permission,[14] copyright 2001 by The American Physical Society.

본 특집에서 소개하는 바나나 액정 분자인 NOBOW의 경우 그림 4와 같이 대표적인 3가지 상태 중 하나로 결정할 수 있으며 이는 일반적인 막대형 액정 분자가 눕거나 서는 단순한 형태와 비교될 수 있다.[14] 특히 바나나 액정 분자가 수직(homeotropic)으로 배향할 경우 콘(cone)으로 표시된 궤도 안에서 자유롭게 움직일 수 있기 때문에, 바나나 액정 분자가 형성하는 나노구조체를 생각해보면 시작점부터 그 자유도가 매우 높다고 할 수 있다. 초기 단계에서 배향이 결정되면 그림 3에서 이미 소개된 바와 같이 판상 구조(B2)를 이루고 나선 나노필라멘트(B4)에 이르기까지 단계적으로 자연스럽게 자기조립이 되므로 표면에서의 바나나 액정 분자들의 배향 제어는 대면적에서 안정된 나노구조체를 얻기 위해서 필수적이라 할 수 있다. 즉, 사용하는 기판의 표면 에너지를 조절해주면 초기 바나나 액정 분자의 배향을 결정해줄 수 있고, 순차적이고도 단계적으로 자기조립되는 인접 분자들의 군집형성을 제한할 수 있으며, 이는 최종적으로 복잡한 나노구조체의 배향 제어 및 대면적화로 이어질 수 있다.

이와 같은 표면영향에 의한 나선 나노필라멘트 구조 제어의 초기 단계의 기본 연구로서, 편평한 유리기판과의 접면(surface)에서 표면영향에 의해 어떻게 나선 나노필라멘트가

형성되는지에 대해 보고한 연구사례가 있다.[15] 일반적으로 바나나 액정 분자를 포함한 많은 경우에, 액정 분자들은 단계적 조립의 중심이자 조립 원동력을 제공하는 벤젠 그룹의 연속적인 파이-파이 결합으로 이루어져 있는데, 이 부분의 풍부한 공액 전자들이 유리기판과 정전기적인 상호작용을 이루기 때문에 벤젠 그룹을 포함한 액정 분자는 기판에 일반적으로 평행하게 누우려고 하는 성질을 보이게 되고, 이렇게 결정된 초기 액정 분자의 표면 배향을 따라 나노 구조를 형성한다. 이렇게 자라나는 개개의 독립된 판상 구조(B2)는 일반적인 결정상과 마찬가지로 핵형성(nucleation) 및 성장(growth)하면서 조립되어 나가는데, 앞서 그림 3에서 언급한 데로 B4상으로 변하면서 바나나 액정 분자의 구조적인 불안정함에 의해 판상 구조를 유지 하지 못하고 말 안장과 같은 형태의 내재적인 뒤틀림을 수반하게 된다. 그림 5와 같이, 이 판상구조의 변형과 표면저항의 균형점에서 비닐하우스(hemi-cylinder)와 같은 일정하게 반복되는 결함구조를 형성하며(parabolic focal conic domain, PFCD) 에너지적으로 안정화 되는데, 이러한 PFCD는 매우 전형적인 판상구조의 대표적인 결함 구조이며, 이는 내재적인 탄성변형 에너지와 표면저항의 균형점에서 그 크기 및 형태가 결정된다.

이런 표면의 물성에 기인한 나선 나노필라멘트의 구조 변화는 표면에서 멀어질 수록 감소하게 되며 특정 거리 이상으로 멀어지게 되면 본래 갖고 있던 벌크에서와 같은 나노구조체로 돌아가게 된다. 이때 연속되는 자기조립에 의한 나노구조체 성장은 초기에 형성된 구조체의 뒤틀림 방향으로 결맞음(꼬임 방향성: coherent)과 성장 방향을 유지하며 대면적에서 그 구조를 안정화 하게 되는데, 이러한 연구는 단순한 표면 효과에 의해 성장방향을 제시하는 것만으로도 복잡한 나선 나노구조체를 대면적에서 제어할 수 있을 것이라는 가능성을 제시하였다. 즉, 기판에서의 초기 분자배향 방향을 기준으로, 표면에서 보이는 분자의 거동을 예측 및 제어할 수 있고 이는 최종 나노구조체의 성장방향과 물성을 동시에 제어할 수 있음을 의미한다.

2.3 표면 개질과 나선 나노필라멘트의 구조변화의 상관 관계 및 응용

위와 같이 단순한 유리 기판 위에서의 결과를 이용하여, 우리는 기판과의 계면에서 결정되는 바나나 액정의 표면 배향과 이때의 정량적인 저항의 정도가 최종적으로 형성되는 나노구조 형성 방향을 결정한다는 사실을 실험적 결과로부터 확인하였다. 이러한 기본 연구를 바탕으로, 동일한 화학구조를 갖는 바나나 액정 분자라 하더라도 기판과의 상대적인 친화도에 따라 표면 배향 특성을 조절할 수 있고, 이에 따라 연속적으로 진행되는 자기조립 과정 중에 거시적인 구조 안정화도 예측 가능한 방향으로 제어할 수 있음을 최근 연구에서 보고하였다.[16]

바나나 액정 분자에 대한 기판 친화도의 정성/정량적 조절은 다양한 분야에서 활발하게 연구되어온 화학적 표면처리 기술인 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)을 이용하여 간단하지만 효과적으로 수행되었다. 자기조립 단분자막은 일반적으로 실란기(silane)를 포함하고 있는 유기 분자가 유리나 실리콘 웨이퍼와 같은 표면에 흡착됨과 동시에 분자들끼리의 상호 응집작용에 의하여 형성되는 막을 일컫는다. 이때 단분자 막을 구성하는 분자의 말단에 목적에 따라 다양한 작용기를 도입하여 기판의 화학적 성질을 대면적에서 균일하게 조절할 수 있고, 이러한 효과적인 표면개질

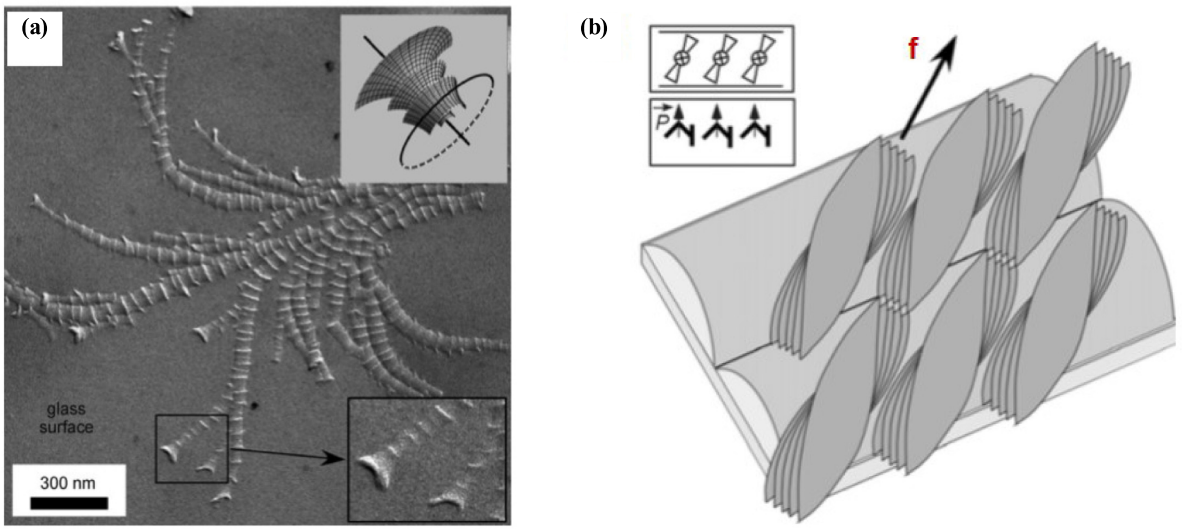

그림 5. 편평한 유리기판 위에서 바나나 액정이 형성하는 표면구조의 전자현미경 이미지(a) 및 모델 스케치(b). 단계적인 자기조립 과정에서 발생되는 내재적인 뒤틀림이 계면에서의 기판 친화도와 경쟁적으로 작용하여, 최종적으로 (b)와 같은 비닐하우스 형태의 결함구조 (PFCD)로 스스로의 구조를 안정화 한다.

기술은 적용하고자 하는 다양한 바나나 액정 분자의 초기 배향을 효과적으로 조절할 수 있다는 점에서 매우 유용하다.

액정 분자와 단분자막 계면에서의 분자배향은 계면에서의 표면장력, 그리고 액정의 구조 요인(structure factor: 판상 구조를 이루려 하는 내재적인 에너지와 관련)의 두 요소의 측정으로 정량적으로 예측이 가능하다. 즉, 앞서 언급한 데로 최종적으로 기판 위에서 분자가 눕느냐 서느냐 하는 배향 결정은 이 표면장력과 분자간 응집력의 경쟁적 상호작용의 균형점에서 결정된다. 구체적인 예로 표면장력이 매우 크게 작용하는 공기와의 계면에서는 일반적인 모든 액정분자가 노출면적을 최소화 하기 위해 계면에 수직으로 배향한다.[17]

액정분자와 기판 표면과의 친화도의 정도에 따라 바나나 액정 분자의 초기 배향이 결정되고, 이에 따라 일차적인 판상구조(B2)의 형성방향을 제어할 수 있다. 그림 6a와 같이 액정분자와 친화도가 떨어지는 단분자막을 사용한 기판의 경우, 표면에 인접한 바나나 액정 분자는 기판에 대하여 수직으로 서는 경향을 나타내고, 이에 연속된 분자 적층(stacking)은 기판에 평행한 판상구조를 형성한다. 반대로 기판을 액정 분자와 친화도가 매우 높게 처리한 경우, 분자는 기판 접촉 면적을 최대화 하기 위해 수평으로 배향하고, 이어지는 판상구조는 기판에 수직하게 배향하게 된다. 이렇게 배향된 초기 판상구조는 최종적으로 나선 나노필라멘트구조를 형성하는 배향 방향까지 제어하게 되어, 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진에서 보는 바와 같이, 매우 복잡한

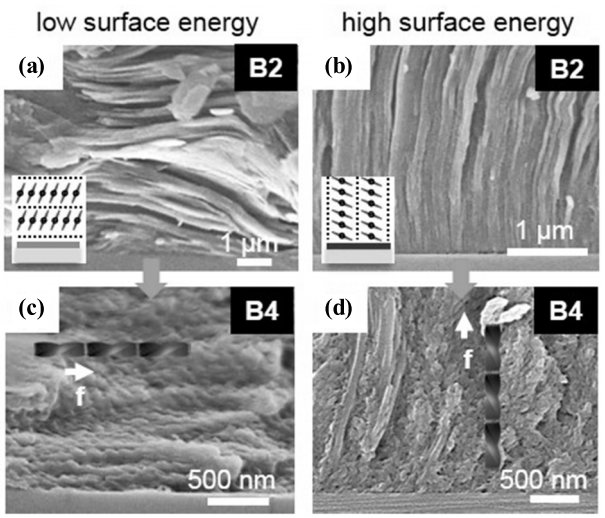

그림 6. 화학적으로 개질된 기판에서의 분자 배향제어를 이용한 나선 나노필라멘트의 성장 방향 제어. (a) 바나나 액정과 기판 표면과의 친화도가 작을 때 분자는 기판 위에 수직으로 배열되며 배열된 분자가 이루는 판상구조는 기판에 평행하게 형성된다. (b) 반대로 친화도가 큰 화합물로 표면개질된 기판 위에서는 분자가 기판 위에 평행하게 배향하며 이어지는 판상구조는 수직방향으로 자리잡는다. (c, d) 초기 결정된 판상구조 형성방향으로 최종적인 나선 필라멘트 구조의 방향이 결정된다. Reproduced with permission[16],copyright 2013 by The Royal Society of Chemistry.

나선 나노구조체조차도 효과적으로 제어할 수 있다. 이러한 실험 결과에서 볼 수 있듯이, 나선 나노필라멘트의 대면적 배향은 분자 친화도가 높은 혹은 낮은 단분자막의 선택에 따라 제어가 가능하다.

앞서 언급한 데로 바나나 액정을 포함한 일반적인 액정분자들은 분자 내의 풍부한 공액 전자와 친수기(hydrophilic)의 기판과의 정전기적 상호작용에 의해 기판에 일반적으로 평행하게 배열하는 성질을 보인다. 반대로 분자가 대표적인 소수성(hydrophobic) 매질인 공기 중에 노출되는 경우, 분자가 노출면적을 최소화하기 위해 그 계면에 수직 배향을 하게 된다. 본 특집에서 소개하는 바나나 액정과 같이 판상구조(B2)를 형성하는 성질을 보유하는 물질이 친수기 기판과 공기라는 서로 다른 두 가지 경계조건에 위치하게 될 때, 기판 표면 근처에서는 평행하게 배열하려 하고 공기에 가까워질수록 수직으로 배열하려는 분자의 성질 때문에 사이의 계면에서의 분자배향은 곡면(curvature)을 형성하며 판상구조가 탄젠트의(tangential) 배향을 하게 되어, 마이크로미터 수준(2~ 20 μm)의 크기를 갖는 원환중심의 원뿔구조(toric focal conic domain, TFCD)라는 독특한 형태의 결함구조(defect structure)를 형성하며 대면적에서 안정화 된다. 일단 온도를 낮추는 과정에서 액정 구조체 형성 초기에 균일하게 반복되는 TFCD의 형태로 일시적인 판상구조를 스스로 안정화 하게 되고 추가적으로 이어지는 온도 낮춤에 의해 나선 나노필라멘트 구조로 전이할 때, 판상구조 뒤틀림 방향도 마이크론 수준의 거시적인 구조의 변형을 수반하지 않으면서 결함구조 형성 방향 내에서 유지된다. 즉, TFCD 구조는 깨지지 않으면서 판상구조가 계층적으로 나선 나노구조체가 형성되어 이중 구조가 조화를 이루며 일정하게 반복되는 독특한 고차원 구조형성을 자발적으로 유도할 수 있게 된다. 이러한 단순하고 효과적인 계층적 구조형성은 다양하게 응용될 수 있는데, 그 중 한가지 중요한 예가 소수성 표면효과의 발현이다. 즉, 연잎(lotus leaf)에서 아이디어를 얻은 마이크론-나노미터 크기의 이중 거침(dual roughness) 현상을 이용하면 표면으로 물이 침투하지 못해 물이 이 표면 위에서 큰 접촉각(contact angle)을 얻을 수 있다. 그림 7에서 보는 바와 같이 TFCD와 나선 나노필라멘트 구조의 이중 거침 구조의 소수성 표면효과의 구현은 물과 표면의 접촉각 측정으로 확인되었다. 이는 자가세척이나 김서림 방지 처리 등 자연의 물리현상을 모방한 나노 지능형 소재에 응용될 수 있다.

2.4 한정된 공간 및 다양한 외부자극에 의한 나선 나노필라멘트의 구조 변화

위의 사례를 통해서 알 수 있듯이, 바나나 액정은 접촉하고 있는 표면의 친화도에 따라 표면 배향을 결정하게 되므로 이런 표면 배향효과와 액정분자의 자기조립 메커니즘을 적

절히 결합하였을 때 단순한 공간 환경 제어만으로 고차원적으로 배열된 나노구조체 형성을 유도할 수 있지만, 보다 더 대면적에서 정밀하고 정확하게 나선 나노필라멘트를 제어하기 위해서 마이크론 사이즈의 한정된 공간을 만들어주고 그 공간을 단분자막이나 다른 외부 자극을 통해 조절하는 방법이 제시될 수 있다. 단순한 예로 그림 8과 같이 세개의 면이 존재하는 단면이 사각형 형태의 실리콘 마이크로채널을 그림 6과 같은 방법을 이용하여 단분자막으로 처리하고 판상구조(B2) 및 나선 나노필라멘트(B4)구조를 발현시키면 좀더 세밀하게 그 구조를 조절할 수 있다.[16] 즉, 분자 친화도가 높은 단분자막으로 세개의 면을 처리하였을 경우 판상구조 (B2)에서 탄젠트의 배향을 하게 되고 온도를 낮추어 B4상이 되었을 때, 나선 나노필라멘트들이 이 판상구조를 따라 정확하게 배열되고 있음을 보다 명확하게 확인할 수 있다.

하지만 이러한 배향방법으로는 원하는 만큼 대면적에서 한방향으로 제어된 나선 나노필라멘트 구조체를 얻을 수가 없다. 즉, 바나나 액정과 같이 복잡한 나노구조를 가지는 물질의 경우 단순한 공간제어 및 표면처리만으로 대면적에서 완벽하게 제어하는 데에는 무리가 있다. 따라서 구조제어에 미치는 표면효과를 극대화 함과 동시에 보다 완벽한 나선 나노필라멘트 수준의 배향제어를 구현해 내기 위해 여러가지 물리적 환경요소를 표면효과와 결합하는 노력이 필요하다.

즉, 그림 8에서 사용된 마이크로채널을 이용하되 판상구조 및 나선 나노필라멘트 구조를 온도를 낮추면서 형성시킬 시에 속도가 빠르고 (v~ 9 m/s) 온도가 낮은 (상온) 바람을 이 시스템에 인가시키는 방안이 강구되었다[18]. 그림 9에서 보듯이 이러한 시스템의 경우 강한 바람 때문에 채널의 수직방향, 바람이 인가된 액정의 공기접촉면에서부터 채널의 바닥 표면까지 온도구배(thermal gradient: 윗부분이 가장 온도가 낮고 아래 및 마이크로채널 부분이 온도가 가장 높은 부분)를 발생시키면 그림 8에서 채널의 삼면에서 성장해 나가던 나선 나노필라멘트의 성장 방향을 바꿀 수 있게 되어 대면적에서 한 방향으로 배향된 나노구조체를 얻을 수 있다. 즉, 열전도도가 매우 높은 실리콘 채널로부터 가장 멀고 상대적으로 차가운 공기와 가장 접촉이 많은 채워진 샘플의 가운데 윗 부분이, 판상구조에서 나노필라멘트로 상변화시에 가장 먼저 온도 하강이 일어나 핵형성 및 성장이 일어나는 영역이 된다. 이때 이 영역을 제외하고 판상구조가 유지되어 주변 저항이 비교적 약하게 되므로 상대적으로 유연한 연성상태의 나선 나노필라멘트는 가해주는 바람의 마찰력이 작용하는 방향을 따라 한쪽으로 정렬될 수 있어 최종적인 나노구조체가 바람 방향으로 배향될 수 있도록 유도할 수 있다. 즉,

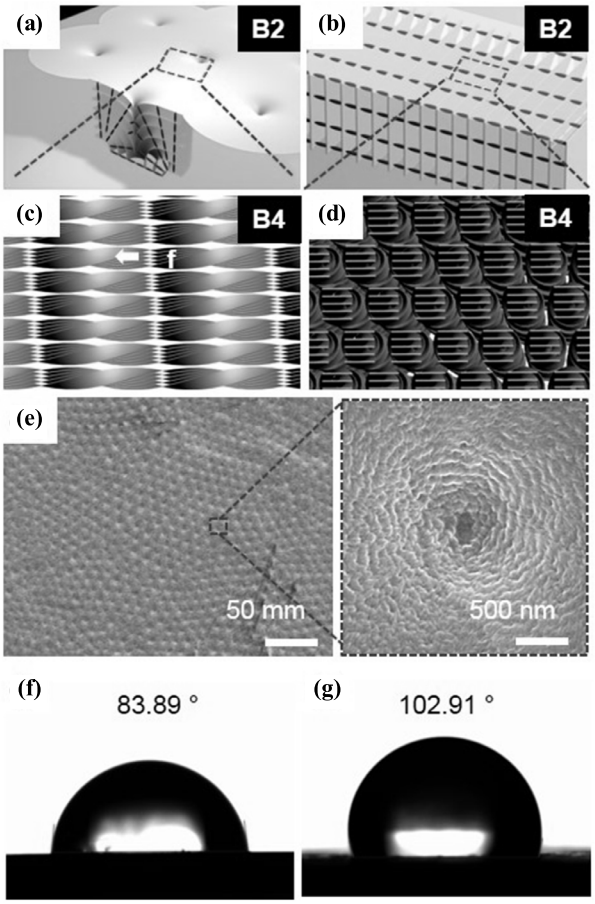

그림 7. TFCD 위에서 발현된 나선 나노필라멘트 구조와 보통의 샘플에서 준비된 나선 나노필라멘트는 이중 거침도가 있느냐 없느냐에 따라 물의 접촉각이 달라진다. 단순 나노구조체만 있는 경우인 (f) 보다 마이크론-나노구조체가 동시에 존재하는 경우 접촉각이 커진다(g). Reproduced with permission,[17] copyright 2013 by The Royal Society of Chemistry.

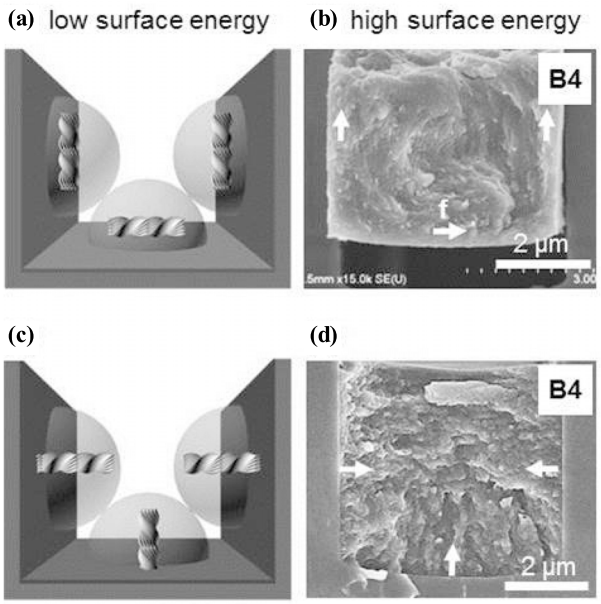

그림 8. 공간제어를 이용한 표면배향 효과의 정량적 조절. 표면의 물성에 기인한 나선 나노필라멘트의 구조 변화는 특정 거리 이상으로 멀어지게 되면 현격히 감소하지만, 한정된 공간을 이용함으로써 구조제어에 미치는 기판 효과를 극대화 할 수 있다. Reproduced with permission,[16] copyright 2013 by The Royal Society of Chemistry.

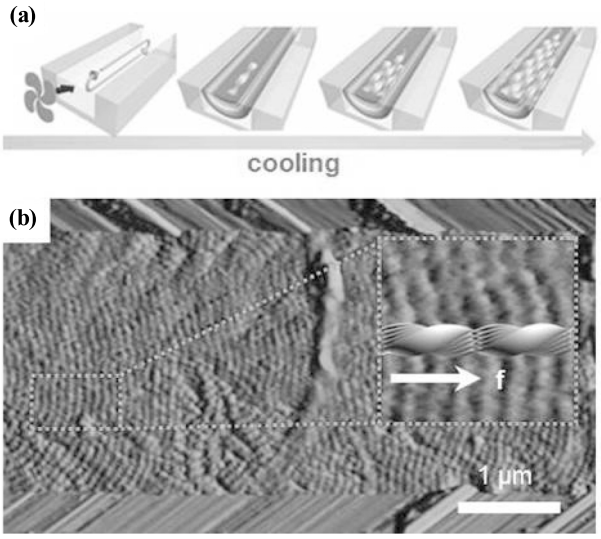

그림 9. 공간제어, 온도구배, 마찰력 인가의 복합적인 상호 시너지 효과를 이용해 완벽하게 성장방향이 제어된 나선 나노필라멘트. Reproduced with permission,[18] copyright 2011 by Wiley–VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim.

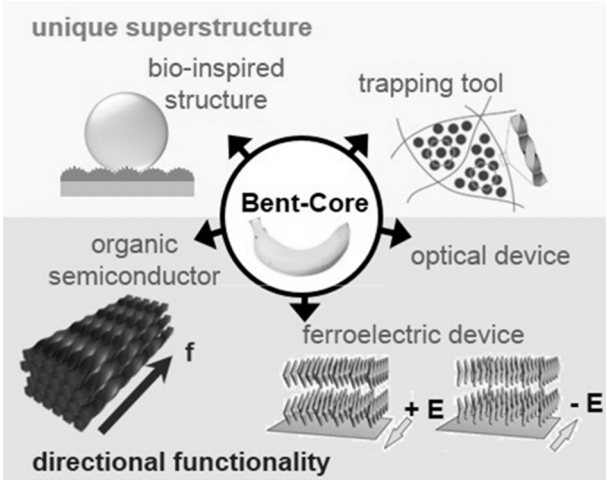

그림 10. 바나나 액정의 자기조립을 이용한 미래 응용 분야. 독특한 구조적 특성과 이로부터 기인하는 다양한 이방적 물성들은 향후 유기 반도체, 전기장 감응재료 등의 소자개발, 나노패터닝 기술개발 등 다양한 분야에서의 첨단 유기 신소재 개발로 발전될 수 있다. Reprinted with the permission,[21,22] copyright 2013 by Royal Society of Chemistry and copyright 2012 by the American Association for the Advancement of Science.

한정된 공간속에 가둠으로써 강한 차가운 바람을 인가해주더라도 액정 물질의 이탈을 방지할 수 있고, 온도 구배와 마찰력을 이용하여 지금까지 도달하지 못했던 대면적에서 한 방향으로 배향된 나선 나노필라멘트 구조를 얻을 수 있었다. 이러한 획기적인 방법은 액정을 사용함에 있어 기존의 디스플레이 응용을 넘어 유기 나노소자를 제조함에 있어서 지금까지 조절하기 매우 힘들었던 나노구조체를 조절할 수 있는 하나의 방안을 제시해줬다는 면에서 큰 의의가 있다.

3. 결론

표면 효과라는 외부자극을 이용한 초분자 액정, 특히 바나나 액정의 자기조립은 분자수준에서부터 균일하게 대면적 구조제어를 할 수 있다는 점과, 사용하는 재료의 종류에 따라 다양한 화학적 표면 개질에 따라서 조절이 가능하다는 점에서 매우 유용한 기술이다. 단순하거나 혹은 복잡한 바나나 액정이 형성하는 나노구조체는 간단한 화학적/물리적 환경 제어만으로 단분자 수준의 정교한 나노 패턴을 형성시킬 수 있으며, 결정화가 된 후에는 굉장히 균일하고 견고한 구조로 스스로의 구조를 안정시키기 때문에 이상적인 나노 패터닝 소재로써 이용될 수 있다. 이러한 구조적 특성은 그림 10(위)와 같이 초발수표면 등의 자연모사 시스템, 또는 이종의 다양한 나노구조체를 유도하는 패터닝 기술개발에 응용될 수 있다. 또한, 더 나아가 그림 10(아래)의 예시에서 볼 수 있듯이 유기 나노구조체 내부에 존재하는 일정한 분자들의 배열, 특히 벤젠링들이 일정한 방향을 갖고 배향되어 있는 경우에는 이러한 분자수준에서의 나노구조 제어가 재료 자체의 특성으로부터 기인하는 자발적인 전도도(conductivity), 형광(fluorescence), 전장발광(electroluminescence)의 유기소자로서 갖춰야할 중요한 물성들의 방향성 있는 제어로 이어질 수 있음을 의미한다. 기존의 액정 관련 연구는 단분자 수준의 거동을 다루는 연구분야의 특성상 기존의 디스플레이 산업 기술에 국한되어 성장해 왔던 것이 사실이다. 그러나 이제는 재료의 이해 및 화학/물리/표면/분석 등의 다양한 연구분야를 아우르는 종합적이고도 융합적인 접근을 통해 새로운 자기조립형 신유기재료로서 그 가능성이 대두되고 있다. 이러한 노력은 액정 물질에 기반한 단분자 수준의 정밀한 자기조립을 통해 정교한 나노패턴을 구현하기 위한 응용적 관점에서, 그리고 자연의 물리현상을 이해하기 위한 학술적 관점에서 많은 과학자와 기술자들에게 그 중요성을 인정받을 수 있다. 이를 통해 향후 외부 자극에 민감함 액정의 재료과학, 나노과학, 물리-화학계의 발전에 중요한 초석 연구를 제시할 수 있을 것으로 기대한다.[19-22]

참고문헌

1. S. H. Lee, S. S. Bhattacharyya, H. S. Jin, and K.-U. Jeong, *J. Mater. Chem.*, **22**, 11893 (2012).
2. H. Iino and J. Hanna, *Phys. Rev. B*, **72**, 193203 (2005).
3. M. Funahashi, F. Zhang, N. Tamaoki, and J. Hanna, *J. Chem. Phys. Chem.*, **9**, 1465 (2008).
4. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Körblova, and D. M. Walba, *Science*, **278**, 1924 (1997).
5. T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1307 (1997).

6. R. A. Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem*., **16**, 907 (2006).
7. I. C. Pintre, J. L. Serrano, M. B. Ros, J. M. Perdiguero, I. Alonso, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, R. Alicante, and B. Villacampa, *J. Mater. Chem*., **20**, 2965 (2010).
8. L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **325**, 456 (2009).
9. M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Liq. Cryst.*, **28**, 1301 (2001).
10. H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 597 (2006).
11. J. Etxebarria and M. B. Ros, *J. Mater. Chem.,* **18**, 2919 (2008).
12. A. Eremin and A. Jákli, *Soft Matter*, **9**, 615 (2013).
13. H. Kim, Y. H. Kim, S. Lee, D. M. Walba, N. A. Clark, S. B. Lee, and D. K. Yoon, *Liq. Cryst*. (in press).
14. J. E. Maclennan, N. A. Clark, and D. M. Walba, *Phys. Rev. E*, **64**, 031706 (2001).
15. D. Chen, M. -S. Heberling, M. Nakata, L. E. Hough, J. E. Maclennan, M. A. Glaser, E. Korblova, D. M. Walba, J. Watanabe, and N. A. Clark, *Chem. Phys. Chem*., **13**, 155 (2012).
16. H. Kim, S. Lee, T. J. Shin, Y. J. Cha, E. Korblova, D. M. Walba, N. A. Clark, S. B. Lee, and D. K. Yoon, *Soft Matter,* **9**, 6185 (2013).
17. H. Kim, Y. Yi, D. Chen, E. Korblova, D. M. Walba, N. A. Clark, and D. K. Yoon, *Soft Matter*, **9**, 2793 (2013).
18. D. K. Yoon, Y. Yi, Y. Shen, E. Korblova, D. M. Walba, I. I. Smalyukh, and N. A. Clark, *Adv. Mater.*, **23**, 1962 (2011).
19. A. Jákli, *Liq. Cryst. Today*, **11**, 1 (2002).
20. Y. Shimbo, E. Gorecka, D. Pociecha, F. Araoka, M. Goto, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Mieczkowski, K. Gomola, and H. Takezoe, *Phys Rev. Lett.*, **97**, 113901 (2006).
21. D. Chen, C. Zhu, H. Wang, J. E. Maclennan, M. A. Glaser, E. Korblova, D. M. Walba, J. A. Rego, E. A. Soto-Bustamante, and N. A. Clark, *Soft Matter*, **9**, 462 (2013).
22. D. Miyajima, F. Araoka,H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, *Science*, **336**, 209 (2012).